Studien

über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-phosphat-Erschwerung der Seide

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Adolf Heusler

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Studien

über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-phosphat-Erschwerung der Seide

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Adolf Heusler

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Herrn *Adolf Heusler* wurde von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 26. Juni 1923.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VII Fasciculus Tertius. Jahrgang 1924.

DEM ANDENKEN MEINES VATERS
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0093

Studien über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-Phosphat-Erschwerung der Seide.

1. Das Problem.

Als vor einigen Jahren *Fr. Fichter* und *Emil Müller*[1]) das Wesen der Seidenerschwerung mit Stannichlorid in dem Sinne deuteten, dass das Polypeptid Fibroin zunächst Stannichlorid addiere und dass diese Additionsverbindung, durch Hydrolyse zersetzt, einen Zinnsäurenieder-schlag in der Faser zurücklasse, so schufen sie damit auch die Grund-lage zum Studium der weiteren im Beschwerungsprozess sich ab-spielenden Reaktionen. Denn wenn der Zinnsäureniederschlag im Innern der Faser in keiner chemischen Beziehung zum Fibroin mehr steht, so wird es möglich, jene Reaktionen mit Zinnsäure ohne Seiden-faser zu prüfen, wodurch ein die Untersuchung erschwerender Um-stand, die Gegenwart der organischen Substanz, wegfällt.

Von diesen Überlegungen ausgehend wurde schon damals eine Untersuchung des Phosphatprozesses ins Auge gefasst. Es handelt sich beim Phosphatprozess bekanntlich um folgende Vorgänge. Seit Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurde erkannt, dass eine Behandlung der gepinkten (mit Stannichlorid behandelten) und ge-waschenen (wobei Stannichlorid zu Zinnsäure hydrolysiert wird) Seide mit Dinatrium-orthophosphat in der Wärme die Zinnsäurecharge derart fixiert, dass bei einer neuen Behandlung mit Stannichlorid nun mehr Zinnsäure aufgenommen wird als beim ersten „Zug".

Es hat nicht an Versuchen zur Erklärung des Chemismus dieser Reaktion gefehlt. Ziemlich allgemein wurde angenommen, dass Zinnsäure (oder basische Stannichloride) mit dem Natriumphosphat in chemische Reaktion trete unter Bildung von Verbindungen, deren Formeln aber hypothetisch blieben, da die Stoffe selbst nicht aus der Seide in reinem Zustand herausgeholt werden konnten. Wir führen nur zwei solcher übrigens nahe ver-wandten Hypothesen an. *P. Heermann*[2]) glaubt bewiesen zu haben, dass das Dinatrium-phosphat als Ganzes aufgenommen wird unter Bildung eines „Zinnoxyd-natriumphos-phats" $Sn(ONa)_2HPO_4$[3]), das beim Waschen durch Hydrolyse unter Abgabe von Natrium-hydroxyd in ein Stanniphosphat der Formel $Sn(OH)_2HPO_4$ übergeht. *P. Sisley*[4]) schreibt die Formel bei gleicher empirischer Zusammensetzung $SnO_2 \cdot Na_2HPO_4$ und nennt den Stoff Natrium-phosphostannat; er bezeichnet als unerlässlich die Anwendung eines sauren Salzes der Phosphorsäure, damit saure Funktionen zur Bindung des Zinnhydroxyds zur Verfügung stehen. Erst beim Waschen mit Säuren verliert nach seiner Auffassung das Natrium-phosphostannat Natriumhydroxyd. Das Phosphat vermehrt bei erneuter Behandlung mit Stannichlorid die Charge, weil es selbständig Zinnsäure als unlösliches Stanniphosphat fixiert.

---

[1]) Färber-Zeitung **26**, 253, 274, 289 (1915); Arch. Gen. [4] **42**, 123 (1916). Auf neuere Einwände von *E. Elöd*, Ch. Z. **46**, 597 (1922) wird später eingegangen.

[2]) Färber-Zeitung **16**, 323, 340 (1905).

[3]) Ch. Z. **35**, 829 (1911).

[4]) Ch. Z. **35**, 621 (1911).

Eine wichtige Frage in der Diskussion der mit Natriumphosphat sich abspielenden Reaktionen ist die Acidität resp. Alkalinität der Phosphatbäder. *P. Heermann*[1]) vertritt mit Nachdruck den Standpunkt, dass das Dinatriumphosphat als solches ohne Änderung des Verhältnisses von Base zu Säure aufgenommen wird. Das in der Praxis hauptsächlich bei wiederholten Pinkzügen beobachtete Sauerwerden der Phosphatbäder, dem durch zeitweiligen Zusatz von Natriumcarbonat begegnet wird, ist nach seiner Auffassung bedingt durch die aus unvollkommen hydrolysiertem Stannichlorid stammende Salzsäure.

P. Sisley will das Sauerwerden der Phosphatbäder darauf zurückführen, dass das Stanniphosphat Natriumhydroxyd zu Natrium-phosphostannat bindet.

Nach *H. Ley*[2]) ist die saure Natur der Zinnsäure für diesen Vorgang bestimmend, indem sich etwa nach

$$Sn(OH)_4 + 4Na_2HPO_4 = Na_4SnO_4 + 4NaH_2PO_4$$

Natriumstannat bildet, das freilich im weiteren Verlauf des Phosphatirprozesses sich wieder mit Natriumphosphat zu einem Stanniphosphat umsetzt.

Der springende Punkt ist offenbar die Frage, ob Zinnsäure mit Natriumphosphat chemisch oder als Kolloid reagiert, und ob dabei die Alkalinität der Lösung eine Änderung erfährt.

Darum setzten *Fichter* und *Müller*[3]) Versuche an mit Dinatriumphosphat- und Monokaliumphosphatlösungen und dem bei niedriger Temperatur nach *W. Mecklenburg*[4]) bereiteten Zinnsäuregel (von *C. A. F. Kahlbaum*). Sie beobachteten in der Tat bei Zimmertemperatur eine Aufnahme dieser Salze als Ganzes, in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *P. Heermann*.

Es stiegen uns aber nachträglich Zweifel auf an der Beweiskraft dieser Versuche. Denn die verwendeten Lösungen von Phosphaten waren ziemlich konzentriert, so dass bei dem geringen Gehaltsunterschied vor und nach der Reaktion Analysenfehler eine bedeutende Rolle spielen konnten. Auch waren wichtige Faktoren, wie Temperatur, Versuchsdauer und Alter der Zinnsäurepaste nicht genügend berücksichtigt worden.

2. Methodisches zur Untersuchung des Verhaltens von Natriumphosphatlösungen gegen Zinnsäure.

Wir entschlossen uns darum, diese ganze Frage von neuem und in aller Gründlichkeit zu untersuchen, und namentlich in methodischer Richtung die früheren Fehler zu vermeiden. Um eine erhebliche Änderung der Zusammensetzung der Phosphatlösung zu erzielen, war es notwendig, mit viel verdünnteren Lösungen zu arbeiten, als sie in der Praxis verwendet werden.

Zinnsäurepaste. Nach *W. Mecklenburg*[5]) wurde Zinn bei 0° in Salpetersäure aufgelöst und durch Eingiessen in Wasser von 0° hydrolysiert. Das völlige Auswaschen des Präparats durch Dekantation mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur nahm mehrere Wochen in Anspruch. Die Paste wurde dann in eine Flasche abgefüllt und vor jeder Probenahme auf der Maschine geschüttelt; die einzelnen Portionen wurden mit einer sorgfältig und wiederholt auf den Inhalt geprüften Pipette abgemessen[6]).

Arbeitsweise zur Bestimmung der Bindung. Die Stammlösungen H_3PO_4 (käufl.), NaH_2PO_4 (dargestellt aus H_3PO_4 und NaOH), Na_2HPO_4 (aus sechsmal umkryst. käufl. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), Na_3PO_4 (aus selbst dargestelltem $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) und NaOH

[1]) Ch. Z. **38**, 193, 211 (1914).

[2]) Ch. Z. **36**, 1468 (1912).

[3]) loc. cit.

[4]) Z. an. Ch. **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912); **84**, 121 (1913); Fr. **52**, 293 (1913).

[5]) Fr. **52**, 293 (1913).

[6]) Die Einzelheiten aller präparativen und analytischen Operationen sind ausführlich beschrieben in der handschriftlichen Dissertation des Herrn *A. Heusler*, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

wurden möglichst genau auf den Gehalt 0,3-n. gebracht (= 0,1-molar für H_3PO_4 und die drei Phosphate, entspr. 9,805 gr H_3PO_4 im Liter, 35,824 gr $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ im Liter usw.). Die Bindung der Ionen an die Zinnsäure wurde dadurch ermittelt, dass die Lösungen (je 50 cm³, nach dem Mischen mit Zinnsäurepaste auf 100 cm³ aufgefüllt) vor und nach dem Stehen mit abpipettierter Zinnsäurepaste genau analysiert wurden. Da ein Abfiltrieren und Auswaschen der phosphatierten Zinnsäureniederschläge unmöglich ist (vgl. unten), wurden die Versuche in Masskolben von 100 cm³ Inhalt angesetzt. Nach Abschluss des Versuchs wurde das verdampfte Wasser wieder ergänzt, der Niederschlag zu möglichst gutem Absitzen gebracht, und 50 cm³ der überstehenden Lösung abgehebert und analysiert.

Bestimmung von PO_4''' und $Na^{\cdot}$. Sie wurde gravimetrisch durchgeführt; zur Fällung des Magnesium-ammonium-phosphats diente eine Magnesiamixtur, die aus mit Ammoniumcarbonat gefälltem kryst. Magnesiumcarbonat[1]) hergestellt und somit von Kaliumchlorid frei war. Das Glühen sowohl von Magnesiumpyrophosphat als von Natriumsulfat erfolgte im elektrischen Ofen bei ca. 800°.

Bestimmung von SnO_2 in $Mg_2P_2O_7$. Bei der häufig erforderlichen Fällung von durch Zinnsäure getrübten Lösungen ergaben sich Zinndioxyd-haltige Niederschläge, die nach Erreichung der Gewichtskonstanz mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel aufgeschlossen wurden; der Zinngehalt wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bestimmt.

Reaktionsdauer. In einer Reihe von Vorversuchen mit bis zu 17 × 24 Stunden Dauer wurde ermittelt, dass das Gleichgewicht auch bei der niedrigsten Versuchstemperatur in 3 × 24 Stunden erreicht ist. Bei den höhern Temperaturen ist dies schon in kürzerer Zeit der Fall, doch hielten wir um der Gleichmässigkeit willen durchwegs die Versuchsdauer von 3 × 24 Stunden ein.

3. Die Adsorptionsversuche.

Um die Frage der gleichzeitigen Bindung von Natriumion und Phosphation zu prüfen, ordneten wir, wie schon angedeutet, die Versuche so an, dass fünf Lösungen mit verschiedenen Verhältnissen zwischen Phosphorsäure und Natronlauge, nämlich H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 und NaOH, mit Zinnsäurepaste zusammengebracht wurden. Dabei haben wir zunächst darauf verzichtet, verschiedene Konzentrationen anzuwenden; der Gehalt der Lösungen wurde auf 0,3-n. (d. h. bei der Reaktion selbst waren sie 0,15-n.) eingestellt auf Grund von Vorversuchen, die erwiesen hatten, dass hiebei analytisch wohl nachweisbare Verschiebungen im Verhältnis von $Na^{\cdot} : PO_4'''$ nach der Reaktion mit Zinnsäure eintreten. Dagegen haben wir die Temperaturen variiert, indem die vier Stufen 0°, 25°, 50° und 99,8° in geeigneten Thermostaten eingestellt wurden.

Wenn man sich nun auch noch so sehr bemüht, bei den gravimetrischen Bestimmungen alle Fehler zu vermeiden, so sind doch zwei Übelstände offenbar unauflöslich mit allen Zinnsäureversuchen verknüpft, nämlich einerseits die Auflösung von Zinnsäure, und andrerseits die nicht oder nur langsam absitzende Trübung durch ungelöste Zinnsäure.

Die Auflösung tritt sowohl in den sauren als in den alkalischen Lösungen ein; in den sauren ist sie bedingt durch die Bildung saurer

[1]) Fr. **55**, 389 (1916).

löslicher Stanniphosphate, in den alkalischen durch Peptisation unter Bildung von Natriumstannaten[1]).

Die Trübung durch nicht absitzende Zinnsäure ist eine äusserst ärgerliche Erscheinung, die zunächst oft zu langem Warten verurteilt. Wir beobachteten in ausgesprochener Weise, dass die stärkste Trübung abhängig ist sowohl von der Alkalinität der Lösung als von der Temperatur. In dem ganzen System der fünf von uns untersuchten Lösungen H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, NaOH bei den vier Temperaturen 0^0, 25^0, 50^0, $99{,}8^0$, in also 20 Versuchen im ganzen, zeigte sich die Trübung am stärksten in einer Diagonale, die vom Versuch NaH_2PO_4, $99{,}8^0$, hinüberführte zum Versuch NaOH, 0^0.

Die Trübungen zwangen uns dazu, einzelne Lösungen tagelang, ja wochenlang zum Absitzen stehen zu lassen. Um dabei keinen Fehler zu begehen durch eine in der langen Zeit sich noch einstellende Veränderung in der Adsorption, wurde jeweils mehr als die Hälfte des Volumens vom Hauptniederschlag abgehebert, so dass die Lösung nur mit dem suspendierten Teile des Kolloids in Berührung blieb. Aber selbstverständlich wurde damit doch das Prinzip durchbrochen, alle Lösungen nur während der gewünschten Zeit von 3 mal 24 Stunden mit dem Niederschlag ins Gleichgewicht zu bringen und dann sofort zu analysieren.

Viel schlimmer als dieser Zeitfehler ist indess ein anderer, der alle Berechnungen betrifft. Wir bestimmten in der Lösung vor und nach der Adsorption das PO_4'''-ion und das $Na^{\cdot}$-ion. Wäre die Lösung völlig frei von gelöster und suspendierter Zinnsäure, so müsste die Differenz in der Zusammensetzung glattauf die Menge des gebundenen Phosphat-ions und des gebundenen Natrium-ions ergeben. In Wirklichkeit enthalten aber die Lösungen suspendierte Zinnsäure und gelöste Zinnsäure, die in den Magnesium-ammonium-phosphatniederschlag gehen und im fertig geglühten Magnesiumpyrophosphat bestimmt werden.

Für die suspendierte Zinnsäure muss folgende Korrektur angebracht werden. Wir bestimmen in der Lösung nach der Adsorption die wirklich noch frei vorhandenen PO_4''' und $Na^{\cdot}$, sowie die PO_4''' und $Na^{\cdot}$, die an der suspendierten Zinnsäure hängen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Gehalt der Lösung und dem Gehalt nach der Adsorption gibt die Menge von PO_4''' und $Na^{\cdot}$, die am Niederschlag haften. Zu dem, was am unten liegenden Niederschlag, der mit der Hälfte der Lösung entfernt ist, hängt, kommt aber noch hinzu das, was am suspendierten Zinnsäureniederschlag haftet. Der erste Adsorptionswert ist also zu vergrössern um einen Betrag, der aus der Menge der suspendierten Zinnsäure und aus dem aus den ersten Werten berechneten Verhältnis der Adsorption im Hauptniederschlag ermittelt werden kann. Natürlich ist diese Berechnung willkürlich, denn sie trifft im Grund genommen nur zu, wenn alle Zinnsäure der analysierten Lösung völlig suspendiert ist. Aber ein mehr oder weniger grosser Anteil

[1]) Vielleicht stecken in den alkalischen Lösungen auch die Natrium-stannatphosphate ($Na_2SnO_3 \cdot 4Na_3PO_4 \cdot 48H_2O$ usw.) von *Wilhelm Prandtl*, B. **40**, 2127, 2131 (1907), deren Existenz freilich von *Hans Zocher*, Z. an. Ch. **112**, 30 ff. (1920), geleugnet wird.

derselben ist molekular gelöst, sei es als (saures) Stanniphosphat, sei es als Natriumstannat; die Korrektur für diese Anteile wäre eine durchaus andere, zu deren Berechnung aber alle Grundlagen fehlen, weil man eben den Niederschlag nicht abfiltrieren kann, und weil wir die Formel des löslichen Stanniphosphats nicht kennen. Es blieb uns in dieser Lage nichts anderes übrig, als die Korrekturen nach dem oben angegebenen Ansatz ganz schematisch in allen Fällen durchzuführen; die unten folgende Tabelle gibt die direkt beobachteten und die so korrigierten Werte nebeneinander. Die Unsicherheit der Berechnung ist naturgemäss am grössten in der „Diagonale maximaler Trübung"; sie ist prinzipiell am bedenklichsten in den Fällen völlig klarer Lösung, wo Zinnsäure sicher chemisch gebunden vorliegt. Angesichts dieser schwerwiegenden Einwände gegen unser mit so viel Aufwand analytischer Arbeit gewonnenes Zahlenmaterial stellt sich unwillkürlich der Gedanke ein, es wäre trotz des am Eingang auseinandergesetzten Vorteils, dass die organische Substanz Seide aus dem Spiel blieb, doch bequemer gewesen, die Reaktionen mit gepinkter Seide zu prüfen, weil die Zinnsäure in der Seide sicher festgehalten wird und von den Lösungen sauber getrennt werden kann. Allein *H. Ley*[1]) hat erst kürzlich wieder darauf aufmerksam gemacht, dass das Auswaschen der in der Seidenfaser befindlichen Salze nur stufenweise und langsam, nach Massgabe der Diffusion, vor sich geht, so dass einwandfreie Ergebnisse nicht sicherer als bei unserer Versuchsanordnung zu erzielen wären.

Bei der Beurteilung der Analysenwerte und der Tabellen muss man sich also vergegenwärtigen, dass sowohl die Bestimmungen speziell in den trüben Lösungen als die Berechnungen in allen zinnsäurehaltigen Lösungen eine gewisse Unsicherheit enthalten, so dass diese Versuche auch nicht ohne weiteres mit voller Übereinstimmung reproduzierbar sein werden. Die letztere Erscheinung ist dem Färbereichemiker nur zu gut bekannt. Es kommt bei unsern langdauernden Versuchen und Analysen dazu, dass uns die Zinnsäure unter der Hand alterte. Die Unsicherheiten unseres Zahlenmaterials sind übrigens nicht so verhängnisvoll, wie man auf den ersten Blick meinen möchte. Es kommt hier selbstverständlich vor allem darauf an, in welchem Sinne die Daten verwendet werden sollen. Wir glauben, dass man aus den Zahlen bereits verschiedene wichtige Schlussfolgerungen ziehen kann.

Wir gingen ursprünglich aus von der Überzeugung, es handle sich um reine Kolloidphänomene und um einfache Adsorptionserscheinungen. Aber je eingehender wir die Reaktion prüften, um so mehr kamen wir zur Überzeugung, dass chemische Reaktionen mithineinspielen, die man vielleicht zur Klasse der „Elektro-adsorptionen" oder „elektroaffinen Adsorptionen"[2]) rechnen darf. Heute, da man durch die interessanten Arbeiten von *R. Willstätter*[3]) über amphotere Hydroxyde weiss, wie ungemein verwickelt die Verhältnisse in diesem Gebiete liegen, wo rein Chemisches und Kolloidchemisches sich berühren und überlagern, wird man doppelt vorsichtig sein mit einem endgültigen Urteil.

Wir geben zunächst in Tabelle I die Originalzahlen samt den korrigierten Werten der vier Versuchsreihen. Um aus den angegebenen

[1]) Ch. Z. **45**, 645, 676 (1921).
[2]) *Rheinboldt* und *Wedekind*, Kolloidchem. Beih., **17**, 151 (1923).
[3]) B. **56**, 149, 1117 (1923); **57**, 58 (1924); über Zinnsäure B. **57**, 63 (1924).

Tabelle I.

Zwei Pipetten zu 0,5774 $SnO_2 = 1{,}1548$ gr $SnO_2 + 50$ cm³ Stammlösung, aufgefüllt auf 100 cm³, davon nach 3×24 h 50 cm³ analysiert.

Ursprüngl. Gehalt in 25 cm³ Stammlösung		0,237 PO_4'''		0,2385 PO_4''' 0,0579 Na'		0,2386 PO_4''' 0,1142 Na'		0,2394 PO_4''' 0,1736 Na'		0,1731 Na'	
		I		II		III		IV		V	
0°	PO_4''' in Lösung	0,1453	korr.	0,1646	korr.	0,1756	korr.	0,2255	korr.	—	
	PO_4''' adsorbiert	0,0917	0,0945	0,0739	0,0782	0,0639	0,0690	0,0139	0,0151	—	
	Na' in Lösung	—		0,0495	korr.	0,0999	korr.	0,1590	korr.	0,1563	korr.
	Na' adsorbiert	—		0,0084	0,0089	0,0143	0,0157	0,0146	0,0159	0,0168	0,0209
	SnO_2 in $Mg_2P_2O_7$	0,0178	3,08 %	0,0339	5,87 %	0,0556	9,63 %	0,0500	8,66 %	0,1394	24,14 %
		VI		VII		VIII		IX		X	
25°	PO_4''' in Lösung	0,1420	korr.	0,1690	korr.	0,1795	korr.	0,2385	korr.	—	
	PO_4''' adsorbiert	0,0950	0,0982	0,0695	0,0725	0,0591	0,0649	0,0009	0,0012	—	
	Na' in Lösung	—		0,0488	korr.	0,0997	korr.	0,1606	korr.	0,1538	korr.
	Na' adsorbiert	—		0,0091	0,0095	0,0145	0,0159	0,0130	0,0171	0,0193	0,0224
	SnO_2 in $Mg_2P_2O_7$	0,0194	3,36 %	0,0247	4,28 %	0,0569	9,85 %	0,1829	31,68 %	0,0936	16,21 %
		XI		XII		XIII		XIV		XV	
50°	PO_4''' in Lösung	0,1250	korr.	0,1558	korr.	0,2000	korr.	0,2337	korr.	—	
	PO_4''' adsorbiert	0,1120	0,1180	0,0827	0,0882	0,0386	0,0600	0,0057	0,0058	—	
	Na' in Lösung	–		0,0463	korr.	0,1057	korr.	0,1564	korr.	0,1546	korr.
	Na' adsorbiert	—		0,0116	0,0124	0,0085	0,0132	0,0172	0,0176	0,0185	0,0213
	SnO_2 in $Mg_2P_2O_7$	0,0310	5,37 %	0,0384	6,65 %	0,3202	55,45 %	0,0150	2,60 %	0,0879	15,22 %
		XVI		XVII		XVIII		XIX		XX	
99,8°	PO_4''' in Lösung	0,0998	korr.	0,1511	korr.	0,1833	korr.	0,2339	korr.	—	
	PO_4''' adsorbiert	0,1372	0,1495	0,0874	0,1774	0,0548	0,0591	0,0055	0,0058	—	
	Na' in Lösung	—		0,0562	korr.	0,1142		0,1672	korr.	0,1730	korr.
	Na' adsorbiert	—		0,0017	0,0035	0,0000	0,0	0,0064	0,0068	0,0001	0,0001
	SnO_2 in $Mg_2P_2O_7$	0,0517	8,95 %	0,5943	102,9 %	0,0458	7,93 %	0,0370	6,41 %	0,0534	9,25 %

Die „Diagonale stärkster Trübung“ geht von links unten (XVII) nach rechts oben (V). Die Prozentzahl rechts neben dem Gewicht der im Niederschlag gefundenen Zinnsäure gibt an, wie viel von der ursprünglichen Zinnsäuremenge in Lösung gegangen ist.

Werten die Mengen zu finden, die 1,1548 gr SnO_2 entsprechen, müssen sie mit zwei multipliziert werden.

Tabelle II dient zur Untersuchung der Frage, ob das Äquivalentverhältnis von PO_4''' : $Na^·$ bei der Adsorption dasselbe bleibt wie im gelösten Salz; die Zahlen bedeuten Millival. Sie wurden so berechnet, dass die korrigierten Werte der Tabelle I durch das Äquivalentgewicht von PO_4''' (= 31,67) und von $Na^·$ dividiert und mit 1000 multipliziert wurden. Die Tabelle zeigt mit aller Deutlichkeit, dass die in der bisherigen Literatur behauptete Adsorption des Dinatriumphosphats als Ganzes in Wirklichkeit wenigstens in genügend verdünnten Lösungen nicht stattfindet.

Tabelle II.

	H_3PO_4	NaH_2PO_4		Na_2HPO_4		Na_3PO_4		NaOH
	PO_4'''	$Na^·$	PO_4'''	$Na^·$	PO_4'''	$Na^·$	PO_4'''	$Na^·$
	I	II		III		IV		V
0°	2,98	0,39	2,47	0,68	2,18	0,69	0,48	0,91
	VI	VII		VIII		IX		X
25°	3,10	0,41	2,29	0,69	2,05	0,74	0,04	0,97
	XI	XII		XIII		XIV		XV
50°	3,73	0,54	2,78	0,57	1,90	0,76	0,18	0,93
	XVI	XVII		XVIII		XIX		XX
99,8°	4,72	0,15	5,60	0,00	1,87	0,29	0,18	0,005

Äquivalentverhältnisse:

Ber.	1 : 3	2 : 3	3 : 3	
	II	III	IV	
Gef. 0°	1 : 6,33	2 : 6,41	3 : 2,08	
	VII	VIII	IX	
25°	1 : 5,58	2 : 5,94	3 : 0,16	
	XII	XIII	XIV	
50°	1 : 5,15	2 : 6,66	3 : 0,71	
	XVII	XVIII	XIX	
99,8°	1 : 37,3	2 : ∞	3 : 1,86	

Versucht man nun aus beiden Tabellen Schlüsse zu ziehen auf die Wechselwirkung zwischen Natriumphosphat und Zinnsäure, so lässt sich etwa folgendes feststellen.

Wir bedienen uns dabei des neutralen Wortes „Bindung", ohne dass damit entschieden werden soll, ob es sich um chemische Bindung, oder um Adsorption handelt. Es sei hier nur bemerkt, dass unsere Versuche insofern ja keine Grundlage bieten zur Beurteilung der Frage, ob wirklich Adsorption mit bestimmten Adsorptionsgleichgewichten vorliegt, weil wir nicht mit verschiedenen Konzentrationen gearbeitet haben. Derartige Versuche sind übrigens dadurch sehr erschwert, dass die mit Dinatriumphosphat behandelte Zinnsäure sich in Wasser allmählich auflöst (vgl. Abschnitt 7). *W. Mecklenburg*[1]) hat bei seinen Adsorptionsmessungen mit Zinnsäure und Phosphorsäure Salpetersäure zugesetzt und dadurch die Auflösung vermieden, dafür aber vermutlich den Charakter des Zinnsäureniederschlags durch die Wasserstoffionen beeinflusst.

[1]) Z. an. Ch. **74**, 215 (1912).

a) Die Bindung von Phosphat-ion an Zinnsäure wächst mit steigender Temperatur bei den sauren Lösungen H_3PO_4 und NaH_2PO_4; sie fällt mit steigender Temperatur bei den alkalischen Lösungen Na_2HPO_4 und Na_3PO_4.

Tabelle III.

	0 °	25 °	50 °	99,8 °
H_3PO_4 . . .	2,98	3,10	3,73	4,72
NaH_2PO_4 .	2,47	2,29*)	2,78	5,60
Na_2HPO_4 .	2,18	2,05	1,90	1,87
Na_3PO_4 . .	0,48	(0,04) *)	0,18	0,18

*) Fällt vielleicht infolge von Fehlern bei der Analyse oder bei der Korrekturrechnung aus der Reihe.

Der Einfluss der Alkalinität macht sich bei höherer Temperatur (durch die zunehmende Hydrolyse) immer mehr geltend.

b) Die Bindung von $Na^{\cdot}$ an Zinnsäure ist ohne Beziehung zur Bindung des Phosphat-ions[1]). Sie bewegt sich im ganzen System in ziemlich ähnlichen Werten, die beim Fortschreiten von NaH_2PO_4 zu Na_2HPO_4 zu Na_3PO_4 bei weitem nicht in dem Masse zunehmen wie die Konzentration des $Na^{\cdot}$, und auch bei reiner Natronlauge, beim Fortfall des Phosphations, nicht viel mehr ansteigen. All dies gilt aber nur für den Temperaturbereich von 0°—50°, unter unbedeutender Steigerung der Bindung mit steigender Temperatur; bei 99,8° ist die Bindung des $Na^{\cdot}$ viel geringer. Man wäre geneigt zu glauben, dass bei 99,8° die Natronlauge nur noch lösend auf die Zinnsäure wirkt; das steht indess in Widerspruch zu der Tatsache, dass an sich die Löslichkeit der Zinnsäure in Natronlauge mit steigender Temperatur abnimmt, wie aus den Zinnsäurewerten der Versuche V, X, XV, XX hervorgeht. Die Gegenwart des Phosphat-ions modifiziert offenbar die Löslichkeit der Zinnsäure in den alkalischen Lösungen.

c) Bei allen Versuchen tritt eine gewisse Auflösung von Zinnsäure ein, auch mit freier Phosphorsäure, wo eine regelmässige Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Derselbe Gang der Löslichkeit lässt sich feststellen bei NaH_2PO_4, aber mit ganz unvermittelt starkem Anstieg bei 99,8°. Bei den folgenden Lösungen tritt das Maximum der Zinnsäureauflösung bei immer niedrigeren Temperaturen ein, mit Na_2HPO_4 bei 50°, mit Na_3PO_4 bei 25°, mit NaOH bei 0° (siehe oben am Schluss von b). In keinem dieser Fälle entsteht übrigens eine klare Lösung, sondern ein grosser Teil der Zinnsäure ist kolloid suspendiert, was die oben erwähnte Diagonale stärkster Trübung hervorruft. Die „Auflösung" der Zinnsäure ist kein einheitlicher Vorgang (chemische Auflösung und Peptisation).

[1]) Vgl. dazu die Untersuchungen von *G. E. Collins* und *J. K. Wood* über das Verhalten verschiedener Zinnsäuren gegen Kaliumhydroxyd, Soc. **121**, 2760 (1922).

d) Die gebundene PO_4'''-menge ist bedeutend grösser den Äquivalenten nach als die gebundene Na'-menge bei NaH_2PO_4 und bei Na_2HPO_4; umgekehrt ist die gebundene Na'-menge bedeutend grösser den Äquivalenten nach bei Na_3PO_4, namentlich bei 25° und bei 50°.

e) Sowohl aus dem Missverhältnis zwischen gebundenem Na' und gebundenem PO_4''', als auch aus dem beim Vergleich der Zahlenreihen in die Augen springenden guten Anschluss von Phosphorsäure an die sauren Phosphate einerseits, von Natronlauge an das Trinatriumphosphat anderseits geht hervor, dass die Bindung von PO_4''' und Na' unabhängig voneinander sind, was sich teilweise aus der namentlich bei höherer Temperatur und in unsern verdünnten Lösungen nicht unbedeutenden Hydrolyse, teilweise aus der Änderung des Charakters der Zinnsäure unter dem Einfluss von Wasserstoffionen oder Hydroxylionen erklärt.

Betrachtet man als Arbeitshypothese einmal die Bindung der Bestandteile des Natriumphosphats als Elektro-adsorptionen, so kommt man zu folgender Vorstellung. Die Zinnsäure ist amphoter; sie reagiert als Säure in den alkalischen Lösungen mit dem Natriumhydroxyd, als Base in den sauren Lösungen mit der Phosphorsäure, und bildet im letzteren Fall ein in Säuren ziemlich unlösliches Adsorptionsprodukt. Dass es sich dabei um die Entstehung eines richtigen Stanniphosphats und nicht um einen Adsorptionsvorgang handle, glaubten *L. Gattermann* und *Schindhelm*[1]) durch Versuche mit gelöstem Stannichlorid und Phosphorsäure bewiesen zu haben; bei jenen Versuchen entsteht die Zinnsäure erst durch Hydrolyse in der phosphathaltigen Lösung.

Das Adsorptionsprodukt ist in schwach sauren Lösungen kaum[2]), wohl aber in alkalischen löslich. Seine Auflösung oder die Auflösung von Zinnsäure tritt um so reichlicher ein, je stärker das Alkali bezw. je intensiver seine durch Hydrolyse unterstützte Einwirkung ist — darum die Diagonale stärkster Trübung.

Tabelle IV.

Bindung von Na' und PO_4''', bezogen auf 1 Mol SnO_2

	H_3PO_4 PO_4''' Mol	NaH_2PO_4 Na' Val	NaH_2PO_4 PO_4''' Mol	Na_2HPO_4 Na' Val	Na_2HPO_4 PO_4''' Mol	Na_3PO_4 Na' Val	Na_3PO_4 PO_4''' Mol	NaOH Na' Val
	I	II		III		IV		V
0°	0,26	0,10	0,21	0,18	0,19	0,18	0,04	0,24
	VI	VII		VIII		IX		X
25°	0,27	0,11	0,20	0,18	0,18	0,19	0,003	0,25
	XI	XII		XIII		XIV		XV
50°	0,32	0,14	0,24	0,15	0,16	0,20	0,02	0,24
	XVI	XVII		XVIII		XIX		XX
99,8°	0,41	0,04	0,48	0,00	0,16	0,08	0,02	0,001

[1]) B. **49**, 2416 (1916).

[2]) Jedoch in konz. Salzsäure löslich! (s. u.).

Wir berechneten nun die Äquivalentverhältnisse der gebundenen Phosphorsäure bezw. Natronlauge zur Zinnsäure. Die Lösungen enthielten ursprünglich 0,65 Mol. PO_4''' auf 1 Mol. SnO_2, und in den drei verschieden sauren Natriumsalzen 0,65, 1,30 und 1,96 Val. $Na^{\cdot}$ auf 1 Mol. SnO_2. Die erzielten Bindungen sind in Tabelle IV in runden Werten zusammengestellt.

Das Maximum der Phosphorsäurebindung findet sich im Versuch XVII und ein etwas kleinerer Wert im Versuch XVI; ähnlichen Zahlen werden wir im Abschnitt 5 begegnen.

Die Arbeitshypothese von der Elektro-adsorption schliesst das nachträgliche Zustandekommen chemischer Verbindungen nicht aus, was schon *J. M. van Bemmelen*[1]) aussprach, und was in neueren Arbeiten[2]) in verschiedenen Gebieten wieder erkannt wurde. Deshalb prüften wir, ob die beobachtete maximale Bindung, die in grober Annäherung das Verhältnis $4\,SnO_2 : P_2O_5$ ergibt, einem bekannten Stanniphosphat entspricht. Die ausschliesslich in der ältern Literatur zu findenden Angaben über definierte Stanniphosphate weichen aber von diesem Verhältnis wesentlich ab. *P. Hautefeuille* und *J. Margottet*[3]) erhielten beim Auflösen von Zinndioxyd in konz. Orthophosphorsäure ein krystallisiertes Phosphat mit dem Verhältnis $2\,SnO_2 : P_2O_5$, ebenso *Haeffely*[4]). *J. Knop*[5]), der mit Schmelzen arbeitete, beschrieb zwei Salze mit den Verhältnissen $2\,SnO_2 : P_2O_5$ und $SnO_2 : P_2O_5$.

In der technisch-chemischen Literatur über den Phosphatprozess sind viele Angaben über das „Phosphatoptimum" zu finden. Man versteht darunter die maximale Menge von Phosphation, die an Zinnsäure gebunden wird. Ob und warum dieses Maximum der Phosphatbindung übrigens wirklich ein Optimum im Erschwerungsprozess vorstellt, wäre noch genauer zu untersuchen. *R. Gnehm*[6]) fand eine Bindung von $10\,PO_4'''$ auf $20\,SnO_2$; unser Versuch XVII gibt $10\,PO_4'''$ auf 20,5 SnO_2, Versuch XVI $10\,PO_4'''$ auf 24,5 SnO_2; *P. Heermann*[7]) nimmt $10\,PO_4''$ auf $15\,SnO_2$ an; *Ristenpart*[8]) $10\,PO_4'''$ auf $10—15\,SnO_2$; *P. Sisley*[9]) endlich $10\,PO_4'''$ auf $10\,SnO_2$. Vergleichen wir damit noch den von *W. Mecklenburg*[10]) bei Gegenwart von Salpetersäure gefundenen Wert höchster Adsorption von Phosphation auf 0°-Zinnsäure: er betrug 81 mgr P_2O_5 auf 5 Millimol SnO_2, oder 0,228 Millimol PO_4''' auf 1 Millimol SnO_2, oder $10\,PO_4''$ auf 43,9 SnO_2. Wir vermuten, dass die höheren Phosphatbindungen (über $1\,PO_4''' : 2\,SnO_2$ hinaus) auf ungenügenden Analysen oder auf blossen Hypothesen beruhen.

[1]) Ges. Abhandlungen, S. 427.

[2]) *J. Thiele*, B. **47**, 2150 (1914); *E. Wedekind* und *H. Rheinboldt*, B. **47**, 2142 (1914); vgl. auch *H. Rheinboldt* und *E. Wedekind*, Kolloidchem. Beih. **17**, 146 ff. (1923).

[3]) C. R. **102**, 1017 (1886); B. **19**, Ref. 387 (1886).

[4]) Phil. Mag. [4] **10**, 290 (1855).

[5]) A. **159**, 39 (1871).

[6]) Färber-Zeitung **8**, Heft 1 und 2 (1897).

[7]) Färber-Zeitung **16**, 323, 340 (1906).

[8]) Färber-Zeitung **20**, 233, 250 (1909).

[9]) Ch. Z. **35**, 621 (1911).

[10]) Z. an. Ch. **74**, 218 (1912).

4. Versuche über das Auswaschen der Adsorptionsverbindung.

Unabhängig von der Vorstellung, die man sich über die Bindung der Bestandteile des Natriumphosphats macht, zeigen viele frühere Beobachtungen und mit besonderer Deutlichkeit unsere eigenen mit verdünnten Lösungen gewonnenen, dass von der Zinnsäure bei höherer Temperatur viel mehr Phosphorsäure als Natriumhydroxyd festgehalten wird; das nicht gebundene Natriumhydroxyd muss somit in der überstehenden Lösung oder im Waschwasser stecken. Im Widerspruch dazu steht die allgemein bekannte Tatsache, dass die Phosphatbäder saurer werden. Es ist darum ganz begreiflich, dass sich gerade über diese Frage eine lebhafte Diskussion erhoben hat, die bisher trotz vieler Versuche noch nicht zur Einigung führte. *H. Ley*[1]) stellte die Hypothese auf, im Waschwasser der phosphatierten Seide stecke eine organische, von der Seide stammende Base; hier konnte nun unsere Arbeitsmethode, die von Seide völlig absieht, Klärung bringen.

Bei der obigen Versuchsreihe mit 0,3-n. Lösungen[2]) wurde aus Dinatriumphosphat namentlich bei höherer Temperatur viel mehr Phosphation als Natriumion aufgenommen: dieses verdünnte Phosphatbad wird also alkalischer. Allein diese Versuchsanordnung weicht von der Praxis in der Konzentration des Phosphats sehr ab. Darum wurden neue Experimente mit fünfmal konzentrierterer Lösung (179,12 gr $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ im Liter, also 0,5 molar oder 1,5-n.; beim Versuch selbst wurden 50 cm³ dieser Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt, so dass sie während des Adsorptionsprozesses 0,75-n. war), und zwar bei der den praktischen Verhältnissen nahe kommenden Temperatur von 68° angesetzt. Als Adsorbens diente frisch in der Kälte dargestellte Zinnsäure; der Versuch dauerte nur 3 Stunden, um auch darin von der technischen Arbeitsweise weniger abzuweichen. Das langdauernde und schwierige Absitzen der Zinnsäure wurde durch Zentrifugieren beschleunigt.

Bei einem derartigen Versuch ergab nun die Analyse der überstehenden Lösung eine Adsorption von 0,0690 gr PO_4''' und 0,0690 gr $Na^·$ auf 1,0008 gr SnO_2, oder 0,1093 Mol PO_4''' und 0,452 Val $Na^·$ auf 1 Mol SnO_2. Die Zahlen sind überraschend im Vergleich mit dem früheren Versuch XIII, wo 0,16 Mol PO_4''' und 0,15 Val $Na^·$ an 1 Mol SnO_2 gebunden wurden. Die Menge des verschluckten Natriumions hat sich bei der konzentrierten Lösung vermehrt, die des Phosphations aber vermindert, und dementsprechend war die überstehende Lösung nun alkaliärmer als die verwendete Stammlösung. Allerdings war das Verhältnis $PO_4''' : Na^·$ im Filtrat nicht stark verstimmt; es kamen der Analyse nach auf $1\,PO_4'''$ immer noch 1,97 (statt 2,00) $Na^·$. Darum haben *Heermann*, und *Fichter* und *Müller* nicht so weit danebengegriffen,

[1]) Ch. Z. **45**, 676 (1921).

[2]) Die beim Adsorptionsversuch selbst mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und somit nur 0,15-n. waren.

wenn sie annahmen, das Verhältnis $Na^{\cdot} : PO_4'''$ in der Lösung verändere sich beim Arbeiten mit Phosphatlösungen der üblichen Konzentration nicht.

Die Analyse des ersten gegen Lackmus ausgesprochen alkalisch reagierenden Waschwassers ergab dagegen das Verhältnis von 1 Mol PO_4''' auf 2,452 Val $Na^{\cdot}$ oder also eine Verschiebung gegen die alkalische Seite. Leider sind diese Analysen insofern recht unsicher, als schon beim ersten Auswaschen mehr als die Hälfte der Adsorptionsverbindung (s. Abschnitt 7) in Lösung geht, so dass die Korrekturrechnung willkürlich wird.

Wir behalten uns vor, solche Versuche mit verbesserten Methoden zu wiederholen. Sollte sich das Ergebnis dann bestätigen, so wäre die Erklärung für die Widersprüche des Phosphatierprozesses gefunden. Aus der Dinatriumphosphatlösung üblicher Konzentration nimmt die Zinnsäure die Bestandteile im Verhältnis ca. $1PO_4''' : 4Na^{\cdot}$ auf; das Bad wird also saurer. Beim Auswaschen dagegen verliert die Adsorptionsverbindung relativ viel mehr Natriumhydroxyd als Phosphorsäure, das Waschwasser wird also alkalischer. Wenn die Bindungen von Phosphorsäure und von Natronlauge unabhängig voneinander verlaufen, wie weiter oben wahrscheinlich gemacht wurde, so ist es auch ganz verständlich, dass die beiden Adsorptionen nicht demselben Gesetze gehorchen, dass somit die Abhängigkeit der gebundenen Menge von der Konzentration für die verschiedenen adsorbierten Ionen verschieden ist; sie steigt für das Alkali mit zunehmender Konzentration viel mehr an als für die Phosphorsäure, dafür ist aber die Bindung der letzteren viel fester.

5. Freie Phosphorsäure und Zinnsäure.

Die Versuche des Abschnitts 3 zeigten, dass die Adsorption der Phosphorsäure am stärksten in sauren warmen Lösungen eintritt; mit freier Phosphorsäure verläuft die Reaktion scheinbar am glattesten, insofern die überstehende Lösung klar bleibt. Wir haben nun mit Zinnsäure verschiedenen Alters und mit Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration gearbeitet, um das Maximum der Adsorption zu ermitteln, und folgende Beobachtungen gemacht:

Tabelle V.

Alter der Zinnsäure	3 Stunden	3 Stunden	3 Wochen	1 Jahr	1 Jahr
Konz. der H_3PO_4	26 % = ca. 8-n.	0,75-n.	0,15-n.	0,75-n.	0,75-n.
Reaktionsdauer u. -temperatur . .	längeres Stehen bei Zimmertemperatur	$2{,}5^h$ 68° 3^h 100°	72^h 100°	1^h 100°	72^h 100°
an 1 Mol SnO_2 gebundene H_3PO_4	—	0,411 Mol	0,4105 Mol	0,326 Mol	0,306 Mol
von der vorhand. Zinnsäure gelöst	alles	34,67 %	8,95 %	0 %	0 %

Aus diesen orientierenden Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Der Vorgang zwischen Zinnsäure und Phosphorsäure bewegt sich auf der Grenze zwischen chemischer Reaktion und Adsorption. Je frischer die Zinnsäure und je konzentrierter die Phosphorsäure, um so reichlicher tritt molekulare Auflösung zu (einem vermutlich sauren) Stanniphosphat ein.

2. Die Menge der gebundenen Phosphorsäure ist von der Konzentration der Lösung wenig abhängig. Zum gleichen Schluss kamen wir im Abschnitt 4.

3. Die Menge der gebundenen Phosphorsäure vermindert sich mit dem Alter der Zinnsäure.

Im Hinblick auf die technischen Prozesse lässt sich aus den Versuchen der Schluss ziehen, dass, da die Bindung in sauren Lösungen am vollständigsten ist, das Dinatriumphosphat durch Mononatriumphosphat (vgl. *P. Sisley*[1])) oder durch verdünnte freie Phosphorsäure ersetzt werden könnte. Dabei müsste indess mit einer Schwächung der Seidenfaser gerechnet werden.

6. *Weiterer Beitrag zum Sauerwerden der Phosphatbäder.*

Bezüglich der Säuerung der Phosphatbäder (die namentlich bei Wiederholung der Pinkzüge beobachtet wird, d. h. also unter Bedingungen, welche wir mit unsern bisherigen Versuchen nicht gedeckt haben, wo aber infolge mehrfacher Einführung gepinkter gewaschener Seide mehr unvollkommen zersetztes Chlorid denkbar ist) hat sich eine Diskussion erhoben, indem *Heermann*[2]) das Sauerwerden den mit der gepinkten Seide eingeführten Resten von Salzsäure zuschreibt. Dagegen erhebt *Ley*[3]) das Bedenken, dass man das durch Neutralisation der eingeschleppten Salzsäure entstandene Natriumchlorid im Phosphatbad finden müsste, dass aber die Steigerung des Säuretitres viel mehr betrage, als der titrierbaren Cl′-Menge entspricht. Er ist der — durch unsere Versuche bestätigten — Ansicht, dass der Zinnsäureniederschlag Natriumhydroxyd bindet und dadurch das Sauerwerden veranlasst.

Wir haben nun ausserdem auch geprüft, ob das infolge ungenügender Hydrolyse des Stannichlorids nach dem Waschprozess noch vorhandene Chlorion völlig ins Phosphatbad geht.

Zu diesem Zweck wurde einfach gepinkte, gewaschene Seide[4]) in Strängchen von ca. 1 gr geteilt und mehrere derselben in luftfeuchtem Zustand gleichzeitig abgewogen. In der einen Serie wurde dann der Chloriongehalt der gepinkten Seide direkt bestimmt, während die andere Serie der Strängchen im Phosphatbad bei 68° 2½ Stunden lang behandelt und dann im Bad der Chloriongehalt ermittelt wurde.

Tabelle VI.

	Chloriongehalt der Seide			Chlorion im Phosphatbad[5])		
	I	II	III	IV	V	VI
Gewicht d. Seide	0,9334	0,9957	0,8597	1,0663	0,8497	0,8363
AgCl	0,0080	0,0089	0,0081	0,0089	0,0087	0,0081
gef. Cl′	0,0020	0,0022	0,0020	0,0022	0,0022	0,0020
Cl′ in % der Seide	0,21	0,23	0,23	0,21	0,26	0,24

[1]) Ch. Z. **35**, 621 (1911). [2]) Ch. Z. **38**, 193 (1914). [3]) Ch. Z. **45**, 676 (1921).

[4]) Die wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. *R. Clavel* verdanken.

[5]) Der Cl′-gehalt der verwendeten Reagentien wurde genau bestimmt und berücksichtigt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Reste von Chlorion glatt und vollständig in das alkalisch reagierende Phosphatbad schlüpfen. Was übrigens die acidimetrische Bestimmung des Säuretitres von Phosphatbädern, die stets Zinnsäure resp. Stannat gelöst enthalten, betrifft, so sei auf eine Angabe von *H. Zocher*[1]) aufmerksam gemacht, wonach Stannate sich glatt alkalimetrisch titrieren lassen, während bei der Titration von Phosphat-Stannat-Gemischen der Umschlag des Methylorange sehr unscharf ist, was zweifellos eine gewisse Unsicherheit in die Beurteilung des Titres der gebrauchten Phosphatbäder hineinbringt.

7. Änderung der Eigenschaften phosphatierter gegenüber reiner Zinnsäure.

In den Abschnitten 3 und 4 war die Rede von der Auflösung der mit Natriumphosphat behandelten Zinnsäureniederschläge in den überstehenden Lösungen. Diese Beobachtungen legten es uns nahe, den Unterschied im Verhalten und in den Eigenschaften der ursprünglichen und der mit Dinatriumphosphat behandelten Zinnsäure einmal systematisch zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde in zwei 100 cm³-Kölbchen gleichviel Zinnsäurepaste entsprechend 1,0868 gr SnO_2, das eine Mal mit 50 cm³ 0,5-molarer Na_2HPO_4-lösung und Wasser, das andere Mal nur mit reinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und im Thermostaten $2^1/_2$ Stunden lang auf 68° erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wurde in je 50 cm³ der überstehenden Lösung die Zinnsäure bestimmt, der Rückstand in den Zentrifugiergläsern mit Wasser zu 160 cm³ aufgefüllt, geschüttelt, und nach dem Zentrifugieren wieder 50 cm³ klare Lösung abgehebert und analysiert. Nach fünfmaligem Auswaschen war die phosphatierte Zinnsäure bis auf einen unbedeutenden Rest verschwunden.

Tabelle VII.

	Zinnsäure	*phosphatierte Zinnsäure*
Überstehende Lösung .	kein SnO_2	kein SnO_2
I. Waschwasser . . .	„ „	0,0073 gr SnO_2
II. Waschwasser . . .	„ „	0,0165 „ „
III. Waschwasser . . .	„ „	0,0598 „ „
IV. Waschwasser . . .	„ „	0,0886 „ „
V. Waschwasser . . .	„ „	0,1648 „ „
		die phosphatierte Zinnsäure ist völlig aufgelöst

Wir müssen gestehen, dass uns diese Beobachtung aufs höchste überraschte. In der ganzen Literatur über den Phosphatprozess kommt immer wieder der Ausdruck „Fixieren der Zinnsäure“[2]) vor; das kann doch nur heissen, dass der ursprünglich lösliche Niederschlag von Zinnsäure im Innern der Seidenfaser übergeht in einen unlöslichen. Wenn

[1]) Z. an. Ch. **112**, 1 ff. (1920).

[2]) Vgl. z. B. *R. Gnehm* und *W. Dürsteler*, Färber-Zeitung **17**, 218 (1906).

aber mit „Löslichkeit“ die Löslichkeit in reinem Wasser gemeint ist, so trifft dies, wie wir eben bewiesen haben, in keiner Weise zu, im Gegenteil ist die Zinnsäure durch das Dinatriumphosphat so verändert, dass sie sich nun in reinem Wasser auflöst!

Es ist noch kaum möglich, eine klare Vorstellung über den Vorgang bei der Auflösung zu gewinnen. Die entstehenden Lösungen sind nicht klar, sondern trübe; der ursprünglich undurchsichtige weisse Niederschlag wird immer durchsichtiger und glasartiger und verschwindet schliesslich gänzlich. Es macht also den Eindruck, als ob Zinnsäure durch die Alkaliwirkung des Dinatriumphosphats peptisiert würde und dann in Lösung ginge, was der Phosphatgehalt der ursprünglichen Phosphatierflüssigkeit verhinderte; wird die Konzentration der Phosphationen im Verlauf des Auswaschens verringert, so tritt die Auflösung immer vollständiger ein. Ist nun die Adsorptionsverbindung von Zinnsäure und Phosphorsäure an sich in reinem Wasser kolloid löslich, oder löst sie sich nur in alkalischem Wasser durch Peptisation? Spielen daneben noch molekulare Auflösungen eine Rolle?

Die Versuche zeigen eines mit unerfreulicher Deutlichkeit: es ist nicht möglich, mit Dinatriumphosphat beladene Zinnsäure so auszuwaschen, dass das eigentliche Adsorptionsprodukt unlöslich zurückbleibt, was die Beweiskraft aller bisherigen Auswaschversuche erschüttert.

Woher kommt denn die allgemein verbreitete Überzeugung, Zinnsäure werde durch die Phosphatbehandlung fixiert? Wir glauben eine Erklärung darin gefunden zu haben, dass in der Praxis der wiederholten Pinkphosphatcharge die phosphatierte Seide nach dem Waschen (das nicht so lange fortgesetzt wird, bis die Wiederauflösung der phosphatierten Zinnsäure einen grösseren Umfang annimmt) wieder in ein Pinkbad kommt, das — abgesehen von der durch die Hydrolyse bedingten sauren Reaktion — wie üblich einen gewissen Gehalt von freier Salzsäure (bis zu 1,5%) aufweist. Den Praktiker interessiert also nicht die Löslichkeit der phosphatierten Zinnsäure in reinem Wasser, sondern in verdünnter Salzsäure. Wir setzten nun auch dafür zwei Versuchsserien an, indem wie oben einerseits 1,0868 gr SnO_2 als Paste mit 50 cm³ 0,5-molarer Na_2HPO_4-lösung vermischt und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt, anderseits 1,0868 gr SnO_2 als Paste mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt wurde, und beide Kölbchen im Thermostaten $2^1/_2$ Stunden lang auf 68° erwärmt blieben. Nach Zentrifugieren und Abhebern der überstehenden Lösung wurde nun der Auswaschprozess mit 1,5-proz. Salzsäure durchgeführt, indem jeweils das Ganze auf 160 cm³ aufgefüllt und, nach dem Durchschütteln, Zentrifugieren und Absitzen, 50 cm³ zur Analyse entnommen wurden. Folgendes ist das Ergebnis.

Tabelle VIII.

	Zinnsäure	*phosphatierte Zinnsäure*
I. Waschflüssigkeit .	0,0945 gr SnO_2	kein SnO_2
II. Waschflüssigkeit .	0,1408 „ „	„ „
III. Waschflüssigkeit .	0,0514 „ „	„ „
IV. Waschflüssigkeit .	0,0383 „ „	„ „
	die Zinnsäure ist völlig aufgelöst	

In einer dritten Versuchsserie wurde nach dem Phosphatieren nur einmal mit 1,5-proz. Salzsäure und in den folgenden Waschungen mit reinem Wasser behandelt — wieder ging von der phosphatierten Zinnsäure gar nichts in Lösung, von der nicht phosphatierten in der ersten Waschflüssigkeit 0,0960 gr SnO_2 (resp. 0,3072, aufs Ganze berechnet), dann nichts mehr.

Die Schlussfolgerung aus diesen Versuchen lautet: Zinnsäure ist nach der Behandlung mit Phosphat in 1,5-proz. Salzsäure, die reine Zinnsäure bei wiederholter Berührung restlos auflöst, unlöslich geworden.

Diese Feststellung ist unter zwei Gesichtspunkten von Interesse: nämlich wegen der Anwendung der Zinnsäure in der analytischen Chemie und wegen des Pink-phosphatprozesses.

In der analytischen Chemie dient die Zinnsäure seit *A. Reynoso* zur Bindung der Phosphorsäure; dabei wurde früher allgemein vorgeschrieben, die vorhandene Salzsäure müsse zuerst durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure vertrieben werden, wenn anders Zinnsäure und das Produkt ihrer Vereinigung mit Phosphorsäure ungelöst bleiben sollen. In der Tat hatten *U. Antony* und *G. H. Mondolfo*[1]) festgestellt, dass das von ihnen als „Phosphorzinnsäure" bezeichnete Produkt in konzentrierter Salzsäure löslich ist. *W. Mecklenburg*[2]) sprach die Überzeugung aus, dass die Aufnahme von Phosphorsäure durch Zinnsäure keine chemische Reaktion, sondern eine Adsorptionserscheinung sei. Er ersetzte die ältere Arbeitsweise durch Einführung eines Präparates von bei niederer Temperatur hergestellter Zinnsäure als Reagens. *L. Gattermann* und *H. Schindhelm*[3]) verwenden an Stelle ungelöster Zinnsäure eine frisch bereitete Lösung von Stannichlorid; ihre Vorschrift sorgt für eine bestimmte niedrige Konzentration der freien Salzsäure (0,06-n. = 0,21-proz.), die aber offenbar nicht wesentlich überschritten werden darf, wenn nicht Auflösung eintreten soll. Es sei hier die Bemerkung gestattet, dass, so vorzüglich auch die *Gattermann*'sche Methode arbeitet, doch im Unterrichtslaboratorium die Innehaltung dieser Konzentrationsgrenze dem Anfänger Schwierigkeiten bereiten dürfte. Die Löslichkeit der mit Phosphorsäure beladenen Zinnsäure in Salzsäure ist also merkwürdigerweise nicht einheitlich; verdünnte Salzsäure (nach unserer Erfahrung 1,5%) greift sie nicht an, während sie reine Zinnsäure löst. Konzentrierte Salzsäure dagegen löst phosphatierte Zinnsäure leicht und völlig klar, während sie nicht phosphatierte Zinnsäure derselben Beschaffenheit nur unvollkommen zu lösen vermag. Dieses widerspruchsvolle Verhalten der beiden Präparate gegen konz. Salzsäure ist ausser von *Antony* und *Mondolfo* auch von *Fr. Fichter* und *E. Müller*[4]) angegeben worden; wir können es voll bestätigen.

Das Verhalten der phosphatierten Zinnsäure gegen verdünnte Salzsäure erlaubt die Durchführung der direkten Analyse der phosphatierten Zinnsäure. Behandelt man nach beendeter Phosphatierung mit 1,5-proz. Salzsäure, so setzt sich der Niederschlag schön ab und kann mit Hilfe der Zentrifuge bequem ausgewaschen werden. Wir fanden darin (auf wasserfreie Substanz berechnet) 90,93% SnO_2, 8,61% P_2O_5 und 1,2% Na_2O, oder

[1]) G. **28**, II, 142 (1889); C. **1889**, II, 942.
[2]) Literatur siehe Abschnitt 1.
[3]) B. **49**,2416 (1916).
[4]) Färber-Zeitung **26**, 290 (1915).

auf 1 Mol SnO_2 0,1 Mol P_2O_5 und 0,03 Mol Na_2O. Der Versuch müsste unter verschiedenen Bedingungen systematisch durchgeführt werden, um Beziehungen zu finden; wir wollten einstweilen nur zeigen, wie man das Adsorptionsprodukt isolieren kann.

8. Reaktion zwischen Zinnsäure bezw. phosphatierter Zinnsäure und Stannichlorid.

Wir wenden uns endlich zur Frage der repetierten Zinnbeize. Die mit Zinnsäure beladene und mit Phosphat behandelte Seide ist imstande, bei erneutem Baden im Stannichlorid mehr Zinnsäure aufzunehmen als das erstemal. Man bekommt den Eindruck, dass beim zweiten und den folgenden Zügen nicht nur die Seidenfaser, sondern auch die darin niedergeschlagene Zinnsäure mit dem Stannichlorid reagiert, und nach der allgemeinen Überzeugung in der Fachliteratur ist die phosphatierte Zinnsäure dazu noch besser imstande.

Wir prüften diese Reaktion mit reiner und phosphatierter Zinnsäure nach demselben Prinzip wie oben, d. h. durch Analyse der verwendeten Stannichloridlösung vor und nach der Einwirkung der Zinnsäurepräparate. Wir suchten uns dabei in den Konzentrationen usw. möglichst an die Bedingungen der Praxis zu halten.

Als Beize diente eine Stannichloridlösung von ca. 30° Bé, von der 10 cm^3, bei Zimmertemperatur gemessen, 12,5764 gr wogen und 2,0198 gr SnO_2 bezw. 3,4912 gr $SnCl_4$ enthielten. Die verwendete phosphatierte Zinnsäure enthielt auf 1,1548 gr SnO_2 0,1030 gr PO_4''', also auf 1 Mol SnO_2 0,07 Mol P_2O_5, und war mit 1,5-proz. Salzsäure gewaschen. Die Versuche sind in Tabelle IX vereinigt; die Versuchsdauer war eine Stunde, die Temperatur 15°.

Tabelle IX.

	reine SnO_2		*phosphatierte SnO_2*	
Volumen der SnO_2-paste		39,66 cm^3		20 cm^3
SnO_2-gewicht	1,1548		1,1440*)	
Volumen d. $SnCl_4$-lösung		10 cm^3		10 cm^3
Gewicht der $SnCl_4$-lösung	12,5764 (2,0198 SnO_2)		12,5764 (2,0198 SnO_2)	
H_2O		—		19,66 cm^3
Gesamt-Volumen . . .		49,66 cm^3		49,66 cm^3
SnO_2-gehalt der Beize im analysierten Vol. (25 von 49,66 cm^3)	1,0167		1,0167	
Gef. in der überstehenden Lösung	0,6359		0,7902	
Gebunden somit	0,3808		0,2265	
auf das Gesamt-Vol. umgerechnet	0,7564		0,4499	
auf $SnCl_4$ umgerechnet .	1,3075 gr		0,7777 gr	
gebunden an gr SnO_2 .	1,1548		1,1440	
	2,4623		1,9217	
Gewichtsvermehrung . .	213,2 %		167,9 %	

*) SnO_2 ohne Phosphat

Es handelt sich bei dieser Bindung vermutlich um eine chemische Reaktion, nämlich um die Bildung des basischen Stannichlorids[1] $SnOCl_2$[2] (Salz von *Casselmann* und *Berthelot*) nach der Gleichung $SnO_2 + SnCl_4 = 2\,SnOCl_2$ (Ber. Gewichtsvermehrung 272,8%; bei einem zweiten analogen Versuch wurde eine Gewichtsvermehrung von 228,6% erzielt).

Das Resultat dieser Versuche mit Stannichlorid steht nun wieder in Widerspruch zu der allgemein verbreiteten Ansicht, dass speziell phosphatierte Zinnsäure imstande sei, viel Stannichlorid zu binden[3]). Dass sie dies nicht tut, ist verständlich, wenn ihre Affinitäten bereits durch Phosphorsäure beansprucht sind[4]). Der günstige Effekt der Phosphatierung zeigt sich dagegen im Waschversuche, denn nur das Reaktionsprodukt aus phosphatierter Zinnsäure lässt sich mit Wasser (nach anfänglicher Hydrolyse) klar auswaschen, während das aus nicht phosphatierter Zinnsäure erhaltene trübe, auch durch Zentrifugieren nicht absitzende Waschwässer ergab.

9. Schluss.

Vorstehende Studien haben noch nicht die erhoffte Aufklärung des Pink-Phosphatprozesses gebracht, sondern mehr gezeigt, wo man etwa den Hebel ansetzen muss, um das Problem erfolgreich zu bearbeiten. Wenn wir sie dennoch veröffentlichen, so geschieht dies einerseits in der Meinung, dass die mitgeteilten Beobachtungen den auf diesem Gebiete tätigen Fachgenossen nützlich sein können, und anderseits, weil bei der Schwierigkeit der Materie wohl längere Zeit verstreichen wird, bis wir weitere Beiträge liefern können.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

---

[1]) Dieser Gedanke ist schon mehrfach in der Literatur ausgesprochen worden, vgl. z. B. *H. Ley*, Ch. Z. **36**, 1406 (1912).

[2]) *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Chem. IV, I, 319.

[3]) Vgl. *Jenkel*, Färber-Zeitung **16**, 97 (1906); *Sisley*, Ch. Z. **35**, 621 (1911).

[4]) Ein kleiner Teil der adsorbierten Phosphorsäure findet sich nach der Behandlung mit Stannichlorid im Filtrat, aber der Austausch erfolgt bei weitem nicht in äquivalenten Verhältnissen.

Zusammenstellung der Resultate und Inhaltsangabe.

I. Einleitung, das Problem.

II. Methoden zur Untersuchung.

III. Die Adsorptionsversuche.

1. Die Bindung von Phosphation an Zinnsäure wächst mit steigender Temperatur bei den sauren Lösungen von H_3PO_4 und NaH_2PO_4, sie fällt mit steigender Temperatur bei den alkalischen Lösungen von Na_2HPO_4 und Na_3PO_4.

2. Die Bindung von Natriumion an Zinnsäure wächst ganz wenig mit steigender Temperatur bis zu 50° C. Wird die Temperatur weiter erhöht, so nimmt die Bindung stark ab.

3. Für Phosphorsäure und Mononatriumphosphat ist die Bindung von Phosphation an Zinnsäure bei allen Temperaturstufen am grössten.

4. Für Natronlauge und Trinatriumphosphat ist die Bindung von Natriumion an Zinnsäure bei allen Temperaturstufen am grössten. Sie steigt aber bei weitem nicht in dem Masse, wie man bei dem Übergang von NaH_2PO_4 zu Na_2HPO_4 und NaOH vermuten könnte.

5. Die Reaktion zwischen Dinatriumorthophosphat und Zinnsäure führt nicht zu einer echten chemischen Verbindung, sondern es tritt Elektroadsorption beider Bestandteile des Salzes ein, die unter Umständen der Bildung chemischer Verbindungen sehr ähnlich werden kann.

6. Das Dinatriumorthophosphat wird von der Zinnsäure nicht als solches, d. h. ohne Änderung des Verhältnisses von Natriumion zu Phosphation aufgenommen.

IV. Versuche über das Auswaschen der Adsorptionsverbindung.

7. Phosphatbäder von den in der Praxis üblichen Konzentrationen werden durch die Reaktion saurer.

8. Die Waschwässer sind alkalischer als das Dinatriumphosphat.

9. Bei zunehmender Konzentration des Phosphatbades steigt die Menge des adsorbierten Natriumhydroxyds und sinkt diejenige der Phosphorsäure. Diese wechselnde Zusammensetzung des Adsorptionsproduktes ist unter anderen ein Beweis für den 5. Satz.

V. Freie Phosphorsäure und Zinnsäure.

10. Frische Zinnsäure ist in Phosphorsäure löslich, mit zunehmendem Alter wird sie in Phosphorsäure unlöslich.

11. Bei frischer Zinnsäure wächst die Löslichkeit in Phosphorsäure mit der Konzentration der Phosphorsäure.

12. Die Reaktionsfähigkeit zwischen Zinnsäure und Phosphorsäure im Sinne einer maximalen Adsorption von Phosphorsäure an Zinnsäure sinkt mit zunehmendem Alter der Zinnsäure.

13. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer zwischen Zinnsäure und Phosphorsäure führt nicht zu grösserer Adsorption, sondern von einem gewissen Momente an muss man auf Grund von Versuch 4 und 5 der Tabelle V annehmen, dass bei längerer Dauer wieder H_3PO_4 in Lösung gehe.

14. Im Gegensatz zu einer Dinatriumorthophosphatlösung spielt die Konzentration bei der Phosphorsäure keine Rolle in bezug auf die Zusammensetzung des Endproduktes der Adsorption von PO_4''' an SnO_2.

VI. Ein weiterer Beitrag zur Frage des Sauerwerdens der Phosphatbäder.

15. Das infolge ungenügender Hydrolyse nach dem Waschprozess noch auf der Seide befindliche Chlorion wird vom Phosphatbad vollständig aufgenommen.

VII. Änderung der Eigenschaften phosphatierter gegenüber reiner Zinnsäure.

16. Reine Zinnsäure ist in Wasser unlöslich, phosphatierte Zinnsäure ist in Wasser kolloid löslich.

17. Reine Zinnsäure ist in verdünnter Salzsäure (1,5%) löslich, phosphatierte Zinnsäure ist in der gleichen Salzsäure unlöslich.

18. Reine Zinnsäure ist in konz. Salzsäure nur unvollkommen löslich, phosphatierte Zinnsäure löst sich vollkommen.

VIII. Reaktion zwischen Zinnsäure resp. phosphatierter Zinnsäure und Stannichlorid.

19. Entgegen der allgemeinen Anschauung bindet reine Zinnsäure mehr Stannichlorid als phosphatierte Zinnsäure.

20. Die wahrscheinlichste Formel für den bei der Bindung von Stannichlorid an Zinnsäure entstehenden Stoff ist $SnOCl_2$.

21. Bei der Bindung von Stannichlorid an phosphatierte Zinnsäure tritt kein regelmässiger Ersatz von Phosphation durch äquivalente Mengen von Chlorion ein.

VITA.

Ich *Adolf Heusler*, von Basel wurde am 26. Oktober 1893 als Sohn des kaufmännischen Angestellten Adolf Heusler und seiner Gattin Lina geborene Scherrer in Basel geboren. Ich besuchte die Basler Primarschule, die untere und obere Realschule, wo ich im Herbst 1913 die Maturitätsprüfung bestand. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und wurde im Wintersemester 1913 an der Universität Basel immatrikuliert. Bald wurde mein Studium durch militärische Aufgebote unterbrochen, so dass ich mich für 3 Semester ganz und für 3 weitere zum grossen Teil dispensieren lassen musste.

Ich arbeitete zuerst an der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Wintersemester 1917 das Vorexamen in anorganischer, analytischer und physikalischer Chemie. Darauf arbeitete ich an der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe und bestand im Wintersemester 1919 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Sommersemester 1919 war ich Volontär-Assistent und vom 1. September 1919 bis zum 15. Oktober 1922 Unterrichts-Assistent an der Anstalt für anorganische Chemie.

Mit der Ausführung vorliegender Arbeit, die auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter entstand, war ich vom Wintersemester 1919 bis Wintersemester 1922 beschäftigt.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, P. Ruggli, H. Kreis, A. Hagenbach, H. Zickendraht, H. Veillon, C. Schmidt und H. Preiswerk.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Mein spezieller Dank gebührt meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Fr. Fichter.